ÜBER

METHYL-M-XYLYLKETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

LUDWIG GÄRTNER

AUS WIEN.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1886.

Seinem lieben Vater

in kindlicher Verehrung gewidmet

vom Verfasser.

Die verschiedenen, in unserer Literatur bis heute vorliegenden Untersuchungen über „gemischte Ketone“ erstrecken sich meist auf solche, in denen die Ketonbindung an fetten Resten und nicht am aromatischen Kern stattfindet.

So ist von den gemischten aromatischen Methylketonen bis jetzt eigentlich nur das Phenylmethylketon (Acetophenon) näher untersucht, von dem es bekannt ist, dass es auch bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in der Kälte direkt zu Benzoësäure [1]) oxydirt wird, und aus dem es nicht gelingt, als nächstes Oxydationsproduct durch Überführung der Keton-Methylgruppe in die Carboxylgruppe, die Phenylglyoxylsäure zu erhalten.

---

[1]) Berl. Ber. XIX. 230.

Neuerdings ist nun von Claus und Wollner das Methyl-para-Xylylketon [1]) dargestellt und näher untersucht worden, welches auf dem Wege der Friedel Kraft'schen Synthese gewonnen wurde; Und dabei hat sich herausgestellt, dass dieses Keton ein von der bisher als allgemein giltig angenommenen Oxydationsregel, wonach Ketone nicht ohne Zerfall oxydirbar sind, abweichendes Verhalten zeigt, insofern dasselbe seine Keton-Methylgruppe ohne Abspaltung von Kohlensäure direkt zu Carboxyl oxydiren und so p.-Xylyl-Glyoxylsäure entstehen lässt.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Claus unternahm ich es, aus dem Meta-Xylol nach der Friedel Kraft'schen Reaction ein Methylketon darzustellen speziell in der Absicht, zu constatiren, wie sich eine derartige Verbindung bei der Oxydation stellen würde.

---

[1]) Berl. Ber. XVIII. 1856.

Darstellung von Methyl-m-Xylylketon.

Bei meinen ersten Versuchen gelang es mir nicht, ein Keton zu erhalten: Es bildeten sich immer nur harzartige Produkte. Erst als ich nach der von Claus und Wollner in den Berl. Ber. XVIII. pag. 1856 für die Darstellung des Methyl-p-Xylylketons angegebenen Vorschrift arbeitete, erhielt ich ein Methyl-meta-Xylylketon.

Die von mir als die beste befundene Vorschrift ist die folgende:

100 grm. Aluminiumchlorid werden in einem geräumigen Kolben mit Schwefelkohlenstoff übergossen, so dass das Aluminiumchlorid vollkommen vom Schwefelkohlenstoff bedeckt ist. Dann wird der Kolben mit einem Liebig'schen Kühler (aufrecht stehend) in Verbindung gebracht und portionenweise ein Gemisch von 100 grm. Metaxylol und 78 grm. Acetylchlorid eingetragen: Es schäumt dabei die Masse auf und es entwickelt sich in grosser Menge Chlorwasserstoffsäuregas. Nach einer Stunde wird die letzte Portion zugesetzt und hernach das Gemenge eine halbe Stunde stehen gelassen.

Erwärmen ist nicht nöthig, da die Reaction schon in der Kälte vor sich geht und bei zu sehr gesteigerter Temperatur leicht Verkohlung eintreten kann. Lässt man die Reaction länger als 2 Stunden im Gange, so verharzt die Masse und man bekömmt nicht die geringste Menge von dem Keton.

Es wird also nach etwa 2 Stunden die Einwirkung unterbrochen und entweder der Inhalt des Kolbens in eine grosse Schale, die mit Wasser gefüllt ist, gegossen,

oder es wird portionenweise Wasser zugesetzt; (dabei ist Vorsicht nöthig, da das entweichende Chlorwasserstoffsäuregas leicht Keton mit sich reisst, und unter Umständen die ganze Reactionsmasse durch die lebhafte Zersetzung aus dem Kühler geschleudert werden kann.

Man erhält nach der Zersetzung mit Wasser eine gelb gefärbte, wässrige Flüssigkeit und darauf schwimmend ein gelblich braunes Öl, welches zuweilen auch grünlich gefärbt ist. Es wird dann mit Wasserdampf destillirt, um den Schwefelkohlenstoff und das vielleicht noch vorhandene Metaxylol wegzubringen. Nach dem Erkalten habe ich anfangs den im Destillationsgefäss gebliebenen Rückstand wiederholt mit Aether ausgezogen, den Aether abdestillirt, und den Rückstand der fraktionirten Destillation unterworfen.

Es ist dabei indess ein Verlust nicht zu vermeiden.

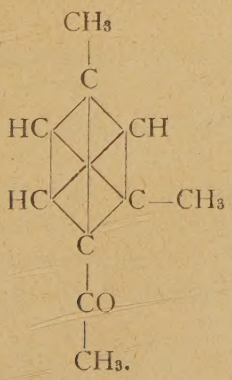
Durch wiederholte Versuche fand ich, dass die Ausbeute an Keton grösser ist, wenn folgendes Verfahren angewendet wird:

Nachdem durch die Einwirkung des Acetylchlorids die Reaction so weit gegangen, dass man dieselbe unterbrechen kann, wird die Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt, in welchem Soda gelöst ist; man darf jedoch nur so viel Soda zusetzen, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirt. Man lässt längere Zeit stehen, da setzt sich das Keton am Boden ab. Dasselbe ist gelb gefärbt. Die beiden Schichten werden durch den Scheidetrichter getrennt, die Ketonschichte wird wiederholt mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der Rückstand nach dem Trocknen fractionirt destillirt. Es bleibt nach dieser Methode bei der fractionirten Destillation fast gar keine harzartige Masse zurück. Die Ausbeute

betrug aus 100 grm. Metaxylol durchschnittlich 70—75 grm. Keton, während nach der zuerst angegebenen Darstellungsmethode die grösste Ausbeute aus 100 grm. Metaxylol 62 grm. Keton betragen hat, Nach dieser ersteren Darstellungsmethode bleibt bei der fractionirten Destillation des Ketons eine theerartige dunkelbraune Masse zurück, die in Alkohol und Aether löslich ist und erst über 300° C. siedet.

Es hängt die Ausbeute theilweise davon ab, wie lange Zeit man das Gemenge einwirken lässt, desgleichen von der Güte des Acetylchlorids und endlich scheint es auch, dass durch die Destillation mit Wasserdampf ein Theil des Ketons verloren geht, mit dem Dampfe überdestillirt und auch Verharzung eintritt.

Es entsteht unzweifelhaft als Produkt dieser Reaction nur ein einziges einheitliches Keton, wie weiter unten durch die Oxydationsproducte bewiesen wird; und zwar dasjenige, in welchem die Acetylgruppe zu der einen Methylgruppe des Metaxylol's in Ortho-Stellung, zur andern in Para-Stellung steht, also entsprechend der Formel:



Das Keton, wie es direkt erhalten wird, ist gelblich gefärbt und siedet von 220—230° C. Durch wiederholte fractionirte Destillation erhält man es indess farblos, wasserhell.

Im reinen Zustande bildet dieses Keton, man wird es am besten als:

Orthoparadimethylacetylbenzol

bezeichnen, eine farblose, angenehm aromatisch, pfeffermünzähnlich riechende ölige Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 227 bis 228° C. (uncorr.) liegt. Das Keton besitzt Lichtbrechungsvermögen, es färbt sich am Lichte gelb und wird nach langem Stehen dunkelbraun. Das Keton ist in Wasser fast ganz unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol etc. auf, desgleichen ist es in concentrirter Schwefelsäure und in Eisessig löslich; mit Wasserdampf ist es theilweise flüchtig. Mit sauren schwefligsauren Alkalien konnte eine krystallinische Verbindung nicht erhalten werden.

Die mit dem Keton ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0,6845 grm. Keton gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

2,0255 grm. CO_2, entsprechend 0,5524 grm. C., oder 80,70% C.

0,524 grm. H_2O, entsprechend 0,058 grm. H, oder 8,50% H.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O$.	Gefunden:
81,08% C.	80,70% C.
8,10% H.	8,50%. H.

Condensations-Versuch.

Durch die Untersuchungen von Engler und Heyne und später von Siats ist nachgewiesen, dass eventuell auch gemischte Ketone durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure Condensationsproducte bilden; so fand Engler[1]), dass beim blossen Stehen einer mit trockener Chlorwasserstoffsäure gesättigten Lösung von Acetophenon (Phenylmethylketon) sich 3 Moleküle Acetophenon, unter Abspaltung von 3 Molekülen Wasser, vereinigen und Triphenylbenzol bilden.

Ich stellte mit dem Methyl-m-Xylylketon analoge Versuche an und zwar verfuhr ich genau nach der Vorschrift von Siats[2]), konnte jedoch analoge Resultate nicht erhalten. Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt.

Ein enger Glascylinder wurde mit Keton gefüllt, erwärmt und in das erwärmte Keton wurde Chlorwasserstoffsäuregas durch 2 bis 3 Stunden hindurch eingeleitet und dann das Keton bei Luftabschluss in der Wärme stehen gelassen. Das Einleiten von Chlorwasserstoffsäuregas wurde alle 2 bis 3 Tage, über 4 Wochen hindurch, wiederholt. Das Keton nahm eine dunkelgrüne Farbe an, jedoch es schied sich keine feste Substanz aus.

Auch durch Erhitzen des Ketons auf dem Sandbade, durch 3 Wochen hindurch, tritt keine Veränderung ein, das Keton färbt sich dunkelbraun.

Ebenso gelingt es nicht, durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure ein Condensationsprodukt zu erhalten; Wird die durch Erwärmen mit Schwefelsäure erhaltene Lösung des Ketons in Wasser gegossen, so scheidet sich das Keton wieder ab.

---

[2]) Berl. Ber. 1873, 1638.

[1]) Inaug. Dissertat. Freiburg i. B. 1878.

Ebenso wie bei der Acetylverbindung des Para-Xylols gelingt es auf keine Weise, ein fassbares Condensationsprodukt aus diesem Keton, in welchem die beiden Methylseitenketten des Benzolkernes zur Ketongruppe in Ortho- und Para-Stellung stehen, zu erhalten, sondern es entstehen nur verharzte schmierige Produkte.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methyl-m-Xylylketon.

Die von E. Fischer[1] für Ketone angegebene allgemeine Reaction, mit Phenylhydrazin krystallinische Verbindungen zu bilden, habe ich bei dem Methyl-m-Xylylketon angewandt und bestätigt.

Nach E. Fischer vereinigen sich die Hydrazine ähnlich dem Hydroxylamin mit den Ketonen unter Abspaltung von Wasser, und diese Reaction hat Geltung, einerseits sowohl für die primären wie die secundären Hydrazine sowohl der fetten wie der aromatischen Reihe, andererseits in gleicher Weise für die einfachen, wie für die gemischten Ketone und die Di-Ketone.

Der Versuch wird am besten auf folgende Weise ausgeführt: Es werden 2—3 grm. von dem Methyl-m-Xylylketon in eine Porzellanschale gegeben und mit concentrirter Essigsäure versetzt und hernach wird ein Überschuss von Phenylhydrazin zugesetzt und das Gemenge auf dem Wasserbade erhitzt. Ungefähr nach einer Stunde ist die Essigsäure vertrieben. Nach dem

[1] Berl. Ber. XVI. pag. 661 und 2241.

Erkalten wird das Gemenge ruhig stehen gelassen und nach 2—3 Stunden ist die ganze Masse, die durch einen gleichzeitig entstandenen Farbstoff intensiv roth gefärbt ist, krystallinisch erstarrt. Der Farbstoff kann leicht durch wiederholtes Ausziehen mit Aether entfernt werden, während der ungelöste Rückstand nun als ein Aggregat wohl ausgebildeter Blättchen erscheint. Diese Krystalle der Phenylhydrazin-Verbindung sind in kaltem Wasser unlöslich, desgleichen in kaltem Aether, lösen sich aber in kochendem Wasser und kochendem Aether auf. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 115° C. (uncorr.).

Es ist hervorzuheben, dass die Darstellung dieser Hydrazinverbindung nur unter Anwendung von wasserhaltiger Essigsäure gelingt.

Beim Verfahren nach der gewöhnlichen Angabe unter Anwendung von absolutem Eisessig gelang es Wollner[1]), nicht, aus dem Methyl-para-Xylylketon mit Phenylhydrazin ein krystallisirtes Product zu erhalten. Da jedoch im Allgemeinen das Methyl-meta-Xylylketon mit dem Methyl-para-Xylylketon in vielen Beziehungen übereinstimmt, so schien es mir wünschenswerth, den Versuch mit der Paraverbindung zu wiederholen; und hierbei gelang es mir in der That, aus dem Methyl-para-Xylylketon durch Einwirkung nicht absolutem Eisessig mit Phenylhydrazin das krystallinische Product zu erhalten. Es entstand nämlich eine weisse Krystallmasse, die in Wasser und Aether unlöslich ist, sich in kochenden Wasser und kochenden Aether aber löst. Der Schmelzpunkt liegt bei 130° C. (uncorr.).

Es scheint somit, dass für das Methyl-meta-Xylylketon nur durch Zugabe von wässriger Essigsäure eine Einwirkung zu erhalten ist, während bei der Anwend-

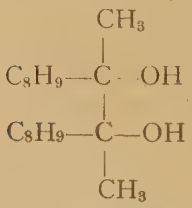
[1]) Wollner: Inaug. Dissertat. Freiburg i. Br. 1885.

ung von reinem Eisessig hauptsächlich essigsaures Phenylhydrazin[1]) gebildet wird, welches in Folge seiner leichten Löslichkeit in der Flüssigkeit gelöst bleibt.

Pinakon und Alkohol.

Dem Methyl-meta-Xylylketon würde der Theorie nach ein Pinakon und ein secundärer Alkohol entsprechen. Es gelingt jedoch nicht, das entsprechende Pinakon zu erhalten, sondern es tritt die weitergehende Reduction ein und es bildet sich der secundäre Alkohol.

Die Zusammensetzung des Pinakons und des Alkohol's (secundären) wäre folgende:



Pinakon.

Secund. Alkohol.

Auch durch Reduction des Methyl-para-Xylylketons gelingt es nicht, das Pinakon zu erhalten, sondern es entsteht immer der Alkohol[2]).

[1]) Beiläufig sei erwähnt, dass man das essigsaure Phenylhydrazin leicht erhält durch Zusammenbringen von Hydrazin mit nur wenig mehr als der berechneten Menge Eisessig: Das Salz bildet, in Wasser sowohl wie in Alkohol und Aether ausserordentlich leicht lösliche, Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 70° (uncorr.) liegt.

[2]) Freiburg. Dissert. 1885. Wollner.

Darstellung des secund. Alkohol.

12½ grm. Keton wurden in 125 grm. 70%igem Alkohol gelöst und 80 grm. 5%iges Natriumamalgam zugesetzt und einige Tage an einem warmen Orte stehen gelassen. Die Flüssigkeit wurde dann vom metallischen Quecksilber abgegossen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und stehen gelassen. Das ausgeschiedene Natronsalz wurde durch Filtriren entfernt und die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser versetzt. Es scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes Oel ab; dasselbe wurde in Aether aufgenommen, der Aether abdestillirt, der Rückstand in Alkohol-Aether aufgenommen und lange Zeit stehen gelassen: — trotzdem konnte das Oel nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Das Oel siedet über 300° C., hat einen eigenthümlichen aromatischen, vom Keton verschiedenen Geruch und ist in Alkohol, Aether etc. leicht löslich. Es ist der secundäre Alkohol des Ketons:

$$\begin{matrix} C_8H_9 \\ CH_3 \end{matrix} > CH(OH).$$

Dasselbe Oel wird auch erhalten, wenn man 15 grm. Keton mit Kaliumhydroxyd und Zinkstaub mengt, mit 150 grm. Alkohol versetzt und an einem warmen Orte über 14 Tage stehen lässt, dann filtrirt und mit absolutem Alkohol-Aether versetzt. Dadurch scheiden sich die unorganischen Salze ab. Nachdem man von diesen abfiltrirt, und die Lösung zum Verjagen des Alkohol-Aether's auf dem Dampfbad erhitzt hat, bleibt ein gelbliches Öl zurück. Wird dasselbe der fractionirten Destillation unterworfen, so geht zunächst zwischen 220—230° C. das unveränderte Keton über. Über

300° C. destillirt ein dickes Öl, welches Fluorescenz zeigt. Das Öl ist schwach gelb gefärbt, wird aber nach längerem Stehen dunkel und zuletzt braun gefärbt.

Eine grössere Ausbeute des secundären Alkohols erhält man, wenn man 20 grm. Keton in 150 grm. Alkohol löst und 200 grm. Kaliumhydroxyd und Zinkstaub im Überschuss hinzugibt. Das Gemenge wird 2 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt (am aufrechtstehenden Kühler), dann filtrirt und das Filtrat mit absolutem Alkohol-Aether versetzt, um die anorganischen Salze abzuscheiden. Nach dem Filtriren und Verjagen des Aether-Alkoholes auf dem Wasserbad bleibt ein gelbes Öl zurück, welches über 300° C. siedet. Wird dieses Öl in absolutem Aether gelöst (der Aether früher mit Na geprüft), dann Natrium hinzugegeben, so entwickelt sich Wasserstoff und es entsteht ein Niederschlag von dem Natriumalkoholat.

Oxydation des Methyl-meta-Xylylketon

mit übermangansaurem Kalium bei gewöhnlicher Temperatur in alkalischer Lösung.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte geht das Keton leicht in die entsprechende *α*-Ketonsäure über. Aus 15 grm. Keton lassen sich durchschnittlich 12—13 grm. Säure erhalten, wenn folgende Vorschrift eingehalten wird:

15 grm. Keton werden mit ungefähr 500 bis 600 grm. verdünnter Natronlauge gemengt, am besten in einer grossen, mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehenen Flasche, und nach und nach 31,6 grm. Kaliumpermanganat, in 2 bis 3 Liter Wasser gelöst, hinzu-

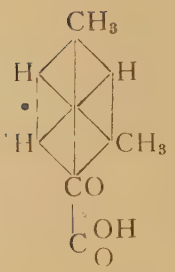
gegeben. Das Mengenverhältniss ist so gestellt, dass auf ein Molekül Keton drei Atome Sauerstoff kommen. Das Gemenge wird dann tüchtig geschüttelt; die anfangs roth gefärbte Flüssigkeit wird bald grün gefärbt und zuletzt farblos.

Die Oxydation ist nach 2 bis 3 Stunden beendet.

Jedoch nicht alles Keton wird oxydirt, sondern eine geringe Menge desselben bleibt immer unverändert, Es wird dann die Flüssigkeit vom Braunstein abfiltrirt und der Braunstein gut ausgewaschen. Das klare Filtrat, welches stark alkalisch ist, wird mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt: Die Flüssigkeit wird zuerst milchig und nach und nach setzt sich die gebildete Säure auf dem Boden des Gefässes zu einem meist gelblich gefärbten dicken Oel zusammen. Die Flüssigkeit wird dann wiederholt mit Aether ausgezogen; die ätherische Lösung lässt man, nachdem sie von der wässrigen Schichte abgehoben ist, eindunsten und erhitzt schliesslich den Rückstand auf dem Wasserbade, um den Aether vollkommen zu vertreiben.

Später erkannte ich es als practischer, die ganze wässrige Lösung direkt mit Aether auszuziehen: Man braucht dazu allerdings eine bedeutend grössere Menge Aether, als wenn man durch Eindampfen die wässrige Lösung auf ein kleineres Volumen gebracht hat, allein beim Eindampfen der Salzlösung kann sehr leicht eine Zersetzung der gebildeten Säure, die in heissem Wasser nicht unmerklich löslich ist, eintreten.

Die so erhaltene α-Ketonsäure, die nach ihrer Zusammensetzung:



als:

Orthoparadimethylbenzoylameisensäure,
oder Orthoparadimethylphenylglyoxylsäure

zu bezeichnen ist, bildet eine ölige, farblose Flüssigkeit, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist, von Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. dagegen leicht gelöst wird. Während die einmal abgeschiedene Säure in reinem Wasser in der Kälte kaum löslich ist, bleibt, wenn man die Säure aus der wässrigen Lösung eines ihrer Salze ausfällt, wie oben erwähnt, ein nicht zu übersehender Theil der Säure gelöst, der am besten durch Schütteln mit Aether oder Chloroform entzogen wird.

Die α-Ketonsäure ist nicht destillirbar, sondern zersetzt sich bei etwa 200° C. in Kohlensäure und den Aldehyd der entsprechenden Dimethylbenzoësäure (Xylylsäure); die gleiche Zersetzung erleiden die Salze, wenn ihre Lösungen längere Zeit gekocht, oder über eine bestimmte Concentration hinaus eingedampft werden. An dem Auftreten des an Bittermandelöl erinnernden Geruches dieses Aldehydes kann man die α-Ketonsäure leicht erkennen.

Lässt man die ölförmige Säure längere Zeit im Exsiccator stehen, oder giesst man sie heiss in ein Gefäss, das dann luftleer gesaugt wird, so erstarrt sie zu einer strahlig krystallinischen Masse, die nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier den Schmelzpunkt 85° (uncorr.) zeigt.

Es ist also durch Einwirkung der alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat in der Kälte auf das Keton eine α-Ketonsäure entstanden, so dass ohne jede Abspaltung der an die Ketongruppe gebundene Methylrest zu Carboxyl oxydirt wurde und der ganze Kohlenstoffgehalt des Keton unverändert vorhanden blieb. Der Säure kommt folgende Formel zu:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C_6H_3CO.COOH =$$
$$C_{10}H_{10}O_3.$$

Von der Analyse der Säure selbst wurde, da dieselbe schwer ganz rein in krystallisirtem Zustande zu erhalten ist, abgesehen; ihre Zusammensetzung habe ich aber durch die vollständige Analyse des Silbersalzes sichergestellt.

Da durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.10) die α-Ketonsäure leicht und glatt unter Kohlensäureabspaltung in die Dimethylbenzoësäure vom Schmelzpunkt 126° C. übergeht, und da für diese die Stellung 1. 2. 4. ($CO_2H = 1$) mit aller Sicherheit feststeht, so ist damit die früher angegebene Structur, für das aus dem Metaxylol entstehende Methylketon und die Structur für die aus dem Methylketon entstandene α-Ketonsäure unzweifelhaft nachgewiesen.

Die α-Ketonsäure gibt mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure einen zinnoberrothen Farbstoff, der in Wasser unlöslich ist, sich aber auf Zusatz von Alkali mit fuchsinrother Farbe zu einem in Wasser löslichen Salz auflöst. Der zinnoberrothe Farbstoff löst sich in Aether mit gelber Färbung auf.

Salze der Metaxylylglyoxylsäure.

Von den Salzen der α-Ketonsäure sind das Kali und Natronsalz die unbeständigsten, sie zersetzen sich sehr leicht, bei der Darstellung muss jeder Überschuss an Alkali vermieden werden; viel beständiger sind das Barytsalz und Kalksalz.

Natronsalz der Metaxylylglyoxylsäure:

$C_8 H_9 CO CO_2 Na + 6 H_2O$.

Da die α-Ketonsäure in Wasser fast unlöslich ist, ist es am besten, dieselbe in 90%igem Alkohol zu lösen und auf dem Wasserbade zu erwärmen. Es wird dann kohlensaures Natron zugesetzt bis zur neutralen Reaktion; jeder Ueberschuss von kohlensaurem Natron muss vermieden werden. Beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz schön krystallisirt aus, dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Alkohol wiederholt ausgewaschen. Auf diese Weise erhält man das Salz schnell rein.

Krystallwasserbestimmung:

0,11 grm. Substanz verloren bei 120° C. 0,039 grm. Wasser, entsprechend 35,45% H_2O, berechnet für 6 Moleküle 35,06% H_2O.

Das Kaliumsalz:

$C_8 H_9 CO CO_2 K + 12 H_2O$,

wurde auf dieselbe Weise erhalten, wie das Natronsalz, durch Auflösen der α-Ketonsäure in 90%igem Alkohol und Zusatz von kohlensaurem Kalium bis zur neutralen Reaction. Das Salz scheidet sich nach dem

Erkalten der alkoholischen Lösung in schönen Krystallen aus. Beide Salze, Natrium-, wie Kalium-Salz, sind in kaltem Alkohol unlöslich, lösen sich hingegen leicht in heissem Alkohol auf.

Wasserbestimmung:

0,285 grm. Substanz verloren bei 120° C. 0,145 grm. Wasser, entsprechend = 50,87% H_2O, berechnet für 12 Moleküle = 50,00% H_2O.

Bleisalz der α-Ketonsäure:

$(C_8 H_9 CO CO_2)_2 Pb$.

Die Darstellung dieses Salzes gelingt, wenn man das Barytsalz in Wasser löst und mit essigsaurem Blei versetzt, es entsteht ein weisser Niederschlag, der gut ausgewaschen und getrocknet ein weisses Pulver bildet, in kaltem Wasser unlöslich ist, in heissem Wasser sich löst; jedoch nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Metaxylylglyoxylsaurer Baryt:

$(C_8 H_9 CO CO_2)_2 Ba + 2 H_2O$.

Das Barytsalz wurde dargestellt, indem die α-Ketonsäure mit Wasser gemengt auf dem Wasserbade erhitzt und kohlensaurer Baryt portionenweise eingetragen wurde, bis die Flüssigkeit neutral reagirte; dann wird die Lösung filtrirt, das Filtrat eingedampft und zur Krystallisation gebracht

Die Krystalle sind blendend weiss, seidenglänzend, meist kleine Warzen, die aus Nadeln zusammengesetzt sind. Das Barytsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich: Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die es bei 120° C. verliert.

I. Krystallwasserbestimmung.

0,746 grm. Substanz verloren bei 120° C. 0,050 grm. Wasser, entsprechend 6,70%, berechnet für 2 Moleküle = 6,83%. H_2O.

II. Krystallwasserbestimmung.

0,292 grm. Substanz verloren bei 120° C. 0,019 grm. Wasser, entsprechend 6,50%, berechnet für 2 Moleküle 6,83% H_2O.

I. Barytbestimmung.

0,1968 grm. entwässertes Salz gaben 0,091 grm. $BaSO_4$ = 0,053 grm. Ba = 27,2% Ba.

Berechnet für	Gefunden:
Ba $(C_{10} H_9 O_3)_2$:	
27,90% Ba.	27,2%.

II. Barytbestimmung:

0,412 grm. entwässertes Salz gaben 0,192 grm. $BaSO_4$ = 0,112 grm. Ba = 27,39% Ba.

Berechnet:	Gefunden:
27,90% Ba.	27,39% Ba.

Metaxylylglyoxylsaurer Kalk:

$(C_8 H_9 CO CO_2)_2 Ca + 2 H_2O$,

wurde auf dieselbe Weise wie das Barytsalz dargestellt: Die α-Ketonsäure wurde mit Wasser gemengt und auf dem Wasserbade erhitzt und kohlensaurer Kalk portionenweise bis zur neutralen Reaktion eingetragen. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt und auf

ein kleineres Volumen eingedampft und zum Krystallisiren hingestellt. Man erhält kleine Krystallnadeln, die zu verfilzten Aggregaten zusammengelagert sind, die Krystalle sind weiss von Farbe.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,461 grm. Substanz verloren bei 120° C. 0,0385 grm. Wasser, entsprechend = 8,35%, berechnet für 2 Moleküle = 8,37% H_2O.

II. Krystallwasserbestimmung:

0,208 grm. Substanz verloren bei 120° C. 0,018 grm. Wasser, entsprechend = 8,65%, berechnet für 2 Moleküle = 8,37% H_2O.

I. Calciumbestimmung:

0,4275 grm. entwässertes Salz gaben 0,060 grm. CaO = 0,042 grm. Ca = 10,02% Ca.

Berechnet für	Gefunden:
Ca $(C_{10}H_9O_3)_2$:	
10,15% Ca.	10,02% Ca.

II. Calciumbestimmung:

0,2115 grm. entwässertes Salz gaben 0,0321 grm. CaO = 0,022 grm. Ca = 10,83% Ca.

Berechnet:	Gefunden:
10,15% Ca.	10,83% Ca.

Metaxylylglyoxylsaures Silber:

$C_8H_9CO\,CO\,O\,Ag$.

Das Barytsalz wird in heissem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und nach dem Erkalten mit einer Lös-

ung von salpetersaurem Silber versetzt. Der entstandene weisse käsige Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und im Dunkeln getrocknet.

Das so dargestellte Silbersalz bildet ein gelblichweisses amorphes Pulver, ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen, aus Nädelchen bestehenden Aggregaten.

Die Verbrennung ergab folgende Werthe:

0,195 grm. Substanz gaben 0,298 grm. CO_2 = 0,081 grm. C. = 41,64% C.

0,0577 grm. H_2O = 0,0064 grm. H = 3,28% H.

0,3305 grm. Substanz gaben 0,166 grm. AgCl = 0,125 grm. Ag = 37,51% Ag.

Berechnet für $Ag\,C_{10}\,H_9\,O_3$:	Gefunden:
42,10% C.	41,64% C.
3,15% H.	3,28% H.
37,91% Ag.	37,51% Ag.

Metaxylylglyoxylsäure-Aethyläther:
$C_8\,H_9\,CO\,CO\,O\,C_2\,H_5$.

Die α-Ketonsäure wird in Aethylalkohol gelöst und in diese Lösung wird 2 Stunden lang trockenes Chlorwasserstoffsäuregas eingeleitet. Die schwach gelb gefärbte alkoholische Lösung der α-Ketonsäure färbt sich dunkelgelb. Nach Zusatz von Wasser schied sich der in Alkohol gelöste Aether ab, als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche der fraktionirten Destillation unterworfen wurde. Man erhält dann den Aether als farblose, wasserhelle Flüssigkeit. Er besitzt einen angenehmen Geruch, sein Siedepunkt liegt bei 84° C. (uncorr.)

Oxydation der α-Ketonsäure mittelst Salpetersäure vom sp. G. 1,10.

20 grm. α-Ketonsäure wurden mit 200 grm. Salpetersäure vom sp. G. 1,10 gemengt und in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler auf dem Luftbade 6—8 Stunden hindurch erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich eine Krystallmasse aus, die aus feinen Krystallnadeln besteht. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gut gewaschen und dann getrocknet.

Die erhaltene Säure ist in kaltem Wasser unlöslich, dagegen in heissem Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich, und krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in Nadeln, aus Alkohol in prächtigen monoklinen Prismen. Die Säure schmilzt bei 126° C. (uncorr.) und sublimirt dann in schönen langen Nadeln.

Die Analyse liess finden:

0,2034 grm. Substanz gaben 0,5344 grm. CO_2 = 0,1457 grm. C. = 71,63% C.

0,126 grm. H_2O = 0,014 grm. H = 6,88% H.

Diese Zahlen führen zur Formel einer Dimethylbenzoësäure, denn für $C_9 H_{10} O_2$:

Berechnet:	Gefunden:
72,00% C.	71,63% C.
6,66% H.	6,88% H.

Die Säure ist ihren Eigenschaften nach die sogenannte **Xylylsäure**, das ist die **Ortho-para-Dimethylbenzoësäure** von der Struktur:

Sie ist entstanden, indem die Ketonmethylgruppe als Kohlensäure und Wasser aboxydirt, und der Carbonylrest des Ketons in die Carboxylgruppe übergeführt ist.

Das **Barytsalz** erhalten durch Auflösen der Säure in heissem Wasser und Sättigen mit kohlensaurem Baryt ist in Wasser sehr leicht löslich und liefert beim Eindunsten eine weisse strahlig krystallinische Masse, die aus von Blättchen gebildeten rossettenförmigen Gruppirungen besteht.

Krystallwasserbestimmung: *)

0,377 grm. Substanz verloren bei 120° C. 0,055 grm. Wasser, entsprechend 14,58% H_2O. Dieser Befund entspricht 4 Mol. Wasser, denn es verlangt die Formel:

$$(C_9H_9O_2)_2 . Ba + {}_4H_2O$$

Berechnet:	Gefunden:
14,20 %.	14,58 % H_2O.

Das **Calciumsalz** wurde analog dem Barytsalz durch Sättigung mit kohlensaurem Kalk dargestellt: Es ist in Wasser leicht löslich und bildet undeutliche krystallinische Krusten.

*) Das xylylsaure Baryum krystallisirt nach Fittich und Laubinger (Ann. 151, p. 269.) mit 8 Molekülen Wasser (?) Von Kekulé, der die Xylylsäure aus dem Bromisoxylol erhalten (Annalen 137 186) sowie A. Mayer, welcher sie aus Isoxylol und Phosgen dargestellt, Berl. Ber. XII. 1968, ist über den Krystallwassergehalt des Barytsalzes nichts angegeben.

Krystallwasserbestimmung.

0,19 grm. Substanz verloren bei 120° C. 0,02 grm. Wasser, entsprechend 10,52%. Diese Zahl entspricht 2 Mol. Wasser: Daher ist die Formel des Kalksalzes:

$$(C_9H_9O_2)_2\ Ba + {}_2H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
9,62 %	10,52 % H_2O.

Mit den Angaben von Fittig und Laubinger (Ann. 151, pag. 272 stimmt das vollkommen überein.

Oxydation der Dimethylbenzoësaure.

2½ grm. der Säure wurden mit 1 Liter Wasser gemengt, in welchem 5,26 grm. Kaliumpermanganat gelöst waren (entsprechend 3 Atomen Sauerstoff) und das Gemisch auf dem Wasserbade unter öfterem Schütteln erhitzt. Nach 1½ Stunden ist die Oxydation beendet; es wird vom Braunstein abfiltrirt und das klare Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt: dabei scheidet sich die neu gebildete Säure als flockiger Niederschlag ab. Auf einem Filter gesammelt, bildet diese Säure ein weisses amorphes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, in Alkohol und Aether sich löst und unterhalb des Schmelzpunktes in kurzen feinen Nadeln sublimirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 330° C. (uncorr.).

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2093 grm. Substanz gaben bei der Verbrennung:
0,469 grm. CO_2 = 0,127 grm. C. = 60,67% C.
0,09 grm. H_2O = 0,01 grm. H = 4,77% H.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_9H_8O_4$, denn:

Berechnet:	Gefunden:
60,00% C.	60,67% C.
4,44% H.	4,77% H.

Es ist also durch die Oxydation eine Methylgruppe in die Carboxylgruppe übergeführt und zwar ist diejenige Methylgruppe oxydirt, welche der schon vorhandenen Carboxylgruppe gegenüber in der Para-Stellung steht, da die Eigenschaften der entstandenen zweibasischen Säure, vor Allem der Schmelzpunkt, dieselbe als **Methylterephtalsäure** von der Struktur:

identificiren.

Oxydation des Methyl-m-Xylylketon mit Kaliumpermanganat in der Wärme.

Werden 10 grm. Keton mit einer wässrigen Lösung von 49,77 grm. Kaliumpermanganat gemengt und auf dem Wasserbade erhitzt, so wird das Keton vollkommen zu Kohlensäure verbrannt. Eine Tricarbonsäure kann nicht erhalten werden.

Werden hingegen 10 grm. Keton mit ungefähr 30 grm. Kaliumpermanganat in wässriger Lösung gemengt und auf dem Wasserbade erhitzt, so ist die Oxydation schon in wenigen Stunden beendet. Die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit ist klar und farblos, dieselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt: Es scheidet sich die Säure als flockiger

Niederschlag ab. Auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet, bildet die Säure ein weisses amorphes Pulver, ist in Wasser unlöslich, löst sich in Alkohol und Aether auf. Sublimirt unterhalb des Schmelzpunktes in kurzen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 330° C. (uncorr.).

Die Verbrennung ergab folgende Werthe:

0.1955 grm. Substanz gaben bei der Verbrennung: 0,4333 grm. $CO_2 = 0,1181$ grm. C. = 60,40% C.

0,0784 grm. $H_2O = 0,0087$ grm. H. = 4,45% H.

Berechnet:	Gefunden:
60,00% C.	60,40% C.
4,44% H.	4,45% H.

Es ist demnach durch diese Oxydation die oben beschriebene **Methylterephtalsäure** direct entstanden.

Oxydation des Methyl-m-Xylylketon mit Salpetersäure vom sp. G. 0,9—1,00.

10 grm. Keton wurden mit 200 grm. Salpetersäure vom sp. G. 0,9—1,00 gemengt und in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühlrohr ungefähr 2 Stunden lang auf dem Luftbade erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Oxydation beendet und es zeigt sich das Ende derselben durch heftiges Stossen der Flüssigkeit an. Das an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Keton ist verschwunden, dagegen hat sich am Boden des Gefässes eine ölige gelbe Flüssigkeit gesammelt. Die Oxydation wird nun unterbrochen und der Inhalt

des Kolbens in Wasser gegossen. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird die ölige gelbe Masse fest, butterartig. Die so erhaltene Säure wurde auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Säure ist im kalten Wasser so gut wie unlöslich, wenig löslich auch in kochendem Wasser, schmilzt jedoch in letzterem und setzt sich als gelbes Oel am Boden des Gefässes ab. Die Säure löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform etc. und hat einen eigenthümlichen Geruch, der dem Geruch der α-Ketonsäure vollkommen gleicht; der Schmelzpunkt der weichen butterartigen Säure liegt bei 90° C. (uncorr.). Zwei mit dieser Säure ausgeführte Analysen ergaben folgende Resultate:

I.

0,2031 grm. Substanz gaben bei der Verbrennung: 0,4988 grm. CO_2 = 0,1337 grm. C. = 66,96% C.
0,1071 grm. H_2O = 0,019 grm. H. = 5,85% H.

II.

0,2109 grm. Substanz gaben bei der Verbrennung: 0,512 grm. CO_2 = 0,139 grm. C. 66,85% C.
0,1153 grm. H_2O = 0,0128 grm. H. = 6,06% H.

Diese Zahlen stimmen auf die Zusammensetzung der **Xylyl-α-Ketonsäure** $C_{10}H_{10}O_3$, denn:

Berechnet:	Gefunden:	
67,41% C.	1) 66,96% C.	2) 66,85% C.
5,61% H.	5,85% H.	6,06% H.

Es lag anfänglich die Vermuthung nahe, dass durch die Oxydation des Ketons mit Salpetersäure vom sp. G. 0,9 –1,00 eine Isomere der α-Ketonsäure entstanden sein möchte, da, wenn auch die Analysen der Säure und ihrer Salze, ebenso wie die Eigenschaften

derselben mit den Analysen und Eigenschaften der α-Ketonsäure und ihrer Salze vollkommen übereinstimmen, immerhin in der leichten Krystallisirbarkeit dieser durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen Säure ein wesentlicher Unterschied der oben beschriebenen α-Ketonsäure gegenüber nicht zu übersehen ist.

Es wäre ja denkbar, dass sich die Oxydation gar nicht auf die Ketongruppe geworfen hätte, sondern dass eineMethylgruppe des Xylylrestes unter diesen Umständen der Oxydation anheimgefallen und in die Carboxylgruppe übergeführt worden wäre.

Allein diese Vermuthung erwies sich als nicht stichhältig: denn da durch die weitere Oxydation mit Salpetersäure die Säure in die **O-P-Dimethylbenzoësäure** übergeführt wird, und weiters durch Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat die oben beschriebene **Methylterephtalsäure** gebildet wird, so ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass die Säure keine Isomere, sondern die α-Ketonsäure selbst ist.

Es entsteht also durch Oxydation mit Salpetersäure die α-Ketonsäure, gleichzeitig auch die Dimethylbenzoësäure: Eine Trennung beider Säuren ist sehr leicht entweder durch Auswaschen mit heissem Wasser, wodurch die Dimethylbenzoësäure in Lösung geht, oder durch Destillation mit Wasserdampf, wobei nur die Xylylsäure mit übergeht.

Je nachdem man das Oxydationsmittel längere oder kürzere Zeit einwirken lässt, erhält man im ersten Falle grössere Mengen der Dimethylbenzoësäure, im zweiten Falle nur geringere Mengen derselben. Wird die durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhaltene α-Ketonsäure mit der entsprechenden Menge Kaliumpermanganat in alkalischer

wässriger Lösung versetzt und geschüttelt, so tritt keine weitere Oxydation ein, desgleichen auch nicht, wenn das Gemenge auf 40 bis 50° C. erwärmt wird. Wird hingegen die durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhaltene α-Ketonsäure mit verdünnter Salpetersäure weiter oxydirt, so geht sie in **Dimethylbenzoësäure** über; durch Oxydation mit der entsprechenden Menge Kaliumpermanganat in der Wärme auf dem Wasserbade oxydirt sie sich zu **Methylterephtalsäure.**

Die durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhaltene α-Ketonsäure ist sehr unbeständig, zersetzt sich namentlich sehr schnell bei höherer Temperatur. Mit Lauge gekocht, entwickelt sie den Geruch nach Bittermandelöl (Aldehyd), es spaltet sich Kohlensäure ab und es bildet sich der Aldehyd der Dimethylbenzoësäure; desgleichen erleiden auch die Salze, wenn ihre Lösungen mit Basen gekocht werden, eine Zersetzung.

Reduction der O-P-Dimethyl-Phenyl-Glyoxylsäure.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholisch-wässriger Lösung wird die Xylylglyoxylsäure in eine neue Säure übergeführt.

Die α-Ketonsäure wird in Alkohol gelöst, dann wird Wasser zugesetzt und festes Natriumamalgam eingetragen. Das Gemenge wird einige Tage an einem warmen Orte stehen gelassen. Es entwickelt sich Wasserstoff und das Quecksilber scheidet sich ab. Die Flüssigkeit wird vom Quecksilber abgegossen

und so lange abgedampft, bis alle Flüssigkeit vertrieben ist und eine weisse Krystallmasse zurückbleibt. Dieselbe wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, um die Salze zu zersetzen und die Säure frei zu machen. Die Säure scheidet sich als Oel ab, wird in Aether aufgenommen, der Aether abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade erhitzt. Man erhält so eine ölige Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer festen weissen Masse erstarrt, welche in Aether, Alkohol leicht löslich ist, desgleichen in heissem Wasser sich leicht löst, in kaltem Wasser aber fast unlöslich ist. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in zu Warzen gruppirten Nädelchen, die den Schmelzpunkt 112° C. (uncorr.) besitzen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

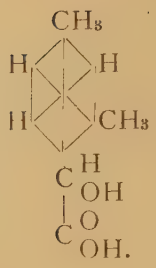
0,1547 grm. Substanz gaben bei der Verbrennung: 0,378 grm. $CO_2 = 0{,}103$ grm. C. $= 66{,}58\%$ C.

0,0929 grm. $H_2O = 0{,}0103$ grm. H. $= 6{,}65\%$ H.

Berechnet:	Gefunden:
66,66% C.	66,58% C.
6,66% H.	6,65% H.

Es sind also durch die Reduktion der α-Ketonsäure 2 Atome Wasserstoff aufgenommen und es ist eine **Xylyloxyessigsäure** gebildet, die ihrer Zusammensetzung nach als **O-P-Dimethylmandelsäure** zu bezeichnen ist.

Die Strukturformel entspricht dem folgenden Schema:



Perkin'sche Reaction.

Da durch Anwendung der Perkin'schen Reaction die Phenylglyoxylsäure in Zimmtsäure übergeführt werden kann, war es der Theorie nach vorauszusetzen, dass auch die Dimethylphenylglyoxylsäure in das entsprechende dimethylirte Derivat der Zimmtsäure übergeführt werden könnte. Ich führte diesen Versuch nach Homolka's Vorschrift aus, konnte jedoch zu keinem positiven Resultate gelangen.

Es wurden 10 grm. Ketonsäure mit 25 grm. Natriumacetat und 25 grm. Essigsäureanhydrid gemengt, und dieses Gemisch wurde auf dem Luftbade (aufrecht stehenden Kühler) erhitzt. Erhitzt man nur ganz kurze Zeit, so findet gar keine Einwirkung statt, bei zu langem Erhitzen (2—3 Tage) tritt Verkohlung ein. Am besten ist es, das Gemenge ungefähr 4 Stunden lang zu erhitzen. Nach dem Erkalten erhält man eine braune gallertartige Masse. Diese Masse hat einen angenehmen aromatischen Geruch. Das Essigsäureanhydrid wurde mit Wasser zersetzt und dann Natronlauge bis zur alkalischen Reaction hinzugegeben. Wird nun das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt.

so entsteht eine milchige Trübung. Diese trübe Flüssigkeit wurde dann wiederholt mit Aether ausgezogen, aus der ätherischen Lösung der Aether abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle Essigsäure vertrieben ist.

Man erhält so eine dunkelgelb gefärbte ölige Masse, die einen eigenthümlichen aromatischen Geruch besitzt, in Alkohol und Aether leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich ist. Die so erhaltene Säure krystallisirt sehr schwer, und erscheint immer gemengt mit einem öligen Produkte, welches nicht entfernt werden kann. Wird die Säure mit Wasser gemengt und erhitzt und die erhaltene heisse Lösung durch Watte filtrirt, so krystallisirt aus dem Filtrate die Säure heraus und in dieser Form ist sie wohl etwas reiner als früher, jedoch noch immer mit der öligen Substanz gemengt, so dass die Verbrennung ein zuverlässiges Resultat nicht erwarten liess.

Die Resultate der vorstehenden Arbeit sind kurz zusammengefasst folgende:

1) Das Methyl-meta-Xylylketon oxydirt sich bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zur

α-Ketonsäure.

2) Die α-Ketonsäure geht durch Reduction mit Natriumamalgam über in:

O. P. Dimethylmandelsäure.

3) Diese α-Ketonsäure wird unter der Einwirkung von Salpetersäure vom sp. G. 1,10 übergeführt in

O. P. Dimethylbenzoësäure.

4) Auch das Methyl-meta-Xylylketon liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure vom sp. G. 0,9—1,00 die **α-Ketonsäure in fester Form.**

5) Die so erhaltene α-Ketonsäure mit Salpetersäure vom sp. G. 1,10 weiter oxydirt gibt ebenfalls

O. P. Dimethylbenzoësäure.

6) Unter Einwirkung von Kaliumpermanganat in der Wärme entsteht sowohl direct aus dem Keton, wie aus der α-Ketonsäure, wie auch aus der Dimethylbenzoësäure die

Methylterephtalsäure.

7) Eine **Tricarbonsäure** kann durch Oxydation **nicht** erhalten werden.

8) Das Keton liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam **kein Pinakon** sondern den

secundären Alkohol.

9) Desgleichen entsteht durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer Kalilauge der

secundäre Alkohol.

10) Das Methyl-meta-Xylylketon lässt sich **nicht** durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure etc. zu Trixylylbenzol **condensiren.**

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitäts-Laboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Claus ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt meinen verbindlichsten Dank für die mir in so reichem Masse zu Theil gewordene Unterstützung auszusprechen.

Freiburg im August 1886.

Der Verfasser.